Zur
Kenntniss des Orthotolidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Armand Gerber

von Basel.

Basel,
Buchdruckerei von Franz Wittmer.
1889.

Zur

Kenntniss des Orthotolidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Armand Gerber

von Basel.

Basel,
Buchdruckerei von Franz Wittmer.
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0121

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Dr. OTTO N. WITT

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Lauf des Wintersemesters 1887/88 und des Sommersemesters 1888 im Organischen Laboratorium der Königlich Technischen Hochschule Charlottenburg bei Berlin ausgeführt.

An dieser Stelle möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. **Otto N. Witt**, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, meine Dankbarkeit auszusprechen für seinen stets bereiten Rath und seine werthvolle Unterstützung, die Er mir bei der Ausführung dieser Arbeit in reichstem Maasse zu Theil werden liess.

I. Theil: **Einleitung.**

Als im Jahre 1845 Zinin [1]) durch Reduction des Azobenzols das Benzidin erhielt, für welches Hofmann [2]) 1863 nachwies, dass es der Umlagerung intermediär gebildeten Hydrazobenzols seine Entstehung verdanke und als Diphenylderivat aufzufassen sei, ahnte Niemand, dass dieser Körper vierzig Jahre später die Grundlage einer epochemachenden Neuerung der Farbenindustrie bilden würde.

Dagegen forderte die Leichtigkeit der Bildungsweise des Benzidins in Verbindung mit seinen characteristischen Eigenschaften um so mehr zu eingehendem wissenschaftlichem Studium auf, als diese Base lange Zeit hindurch das einzige leicht erreichbare Diphenylderivat blieb. So reihten sich denn zahlreiche und bedeutsame Arbeiten über dieses Product im Laufe der Jahre aneinander.

Dagegen unterliess man es, die Homologen des Benzidins einlässlicher zu untersuchen, weil ihre Darstellung im Vergleich zu der des Benzidins erhebliche Schwierigkeiten bot.

---

[1]) Zinin, Journal pract. Chemie 36; 93.

[2]) Hofmann, Jahresbericht 1863; 424.

Die wenigen Arbeiten, welche über diesen Gegenstand vorliegen, beschränken sich auf das nachfolgende:

Petriew [1]) erhielt aus jedenfalls unreinem mittelst Natriumamalgam aus Orthonitrotoluol gewonnenen Hydrazotoluol durch Behandlung desselben in ätherischer Lösung mit Unterchlorigsäuregas ein Tolidin, welches schon durch den bei 112° gefundenen Schmelzpunkt als unrein characterisirt wird.

Schultz [2]) untersuchte dieses Product etwas näher, und stellte durch Elimination der Amidogruppen und Oxydation des entstehenden bei 280—281° siedenden flüssigen Ditolyls zu Isophtalsäure die Metastellung zur Diphenylbindung fest.

Es ergiebt sich daraus die Constitution des erhaltenen Ditolyls als:

Da nun die Amidogruppen zu Folge der Entstehung der Base aus Orthonitrotoluol in Orthostellung zu den Methylgruppen sich befinden müssen, der Umlagerungsprocess des Hydrazotoluols auch dem des Hy-

[1]) Petriew, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. VI, 557.
[2]) Schultz, Berichte XV, 1539 u. Berichte XVII, 467.

drazobenzols ganz ähnlich verläuft, so ergiebt sich für das Orthotolidin ungezwungen die Constitutionsformel:

welche zwar nicht stricte bewiesen, aber doch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht war.

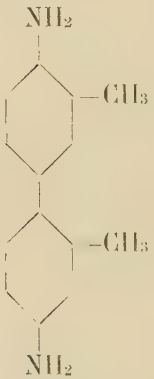
Die von mir mit diesem Tolidin ausgeführten und weiter unten beschriebenen Versuche sind, wie ich hier gleich bemerken will, nur bei Zugrundlegung obiger Formel erklärbar, und bilden daher einen neuen indirecten Beweis für dieselbe.

Irgend welche weitere Untersuchungen über dieses Orthotolidin lagen beim Beginn meiner Arbeit nicht vor.

Ausser diesem Tolidin sind noch drei Isomere desselben bekannt geworden. Das eine derselben, welches als Isotolidin bezeichnet werden kann, muss eine assymmetrische Constitution besitzen, weil es durch Reduction des assymetrischen Azotoluols, bei gelinder Einwirkung der Reductionsmittel, von Schultz [1]) erhalten wurde.

[1]) Schultz, Berichte XVII, 469.

Demselben kommt vermuthlich die Constitution



zu; denn der daraus entstehende Kohlenwasserstoff, ein flüssiges Ditolyl vom Siedepunkt 270° liefert bei der Oxydation ebenfalls nur Isophtalsäure, während bei Annahme einer andern Constitutionsformel auch Terephtalsäure unter den Oxydationsproducten zu erwarten wäre.

Die beiden andern bekannten Tolidine besitzen zweifellos symmetrische Constitution; sie entstehen durch gelinde Reduction von Meta- und Parazotoluol.

Das erste derselben, das Metatolidin, wurde von Goldschmiedt [1]) erhalten. Dasselbe schmilzt bei niedriger Temperatur und bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches Sulfat.

Das Paratolidin wurde von Melms [2]) erhalten und von G. Schultz [3]) näher untersucht, nachdem sich schon Petriew [4]) mit demselben beschäftigt hatte. Schultz, dem wir die beste Vorschrift zu seiner Bereitung verdanken, führte dasselbe in das zugehörige Ditolyl vom Schmelzpunkt 91° über und erhielt durch Oxydation desselben eine bei 273° schmelzende unlösliche Säure, deren Constitution nicht festgestellt wurde.

Von diesen Basen erhielt die zuerst genannte, welche schlechthin als Orthotolidin bezeichnet werden mag, eine ganz hervorragende technische Bedeutung, nachdem Böttiger [5]), durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Naphtionsäure einen scharlachrothen Farbstoff erhalten hatte, welcher die ganz neue Eigenschaft besass, ungebeizte Baumwolle aus alkalischem Bade echt anzufärben.

Die naheliegende Substitution des Tetrazodiphenyls durch das Tetrazoditolyl [6]) ergab das überraschende Resultat, dass die so erhaltenen Farbstoffe wesentlich grössere Unterschiede zeigten, als von blos homologen Körpern zu erwarten war. Ihre Fabrication bot daher

[1]) Goldschmiedt, Berichte XI, 1626.
[2]) Melms, Berichte III, 554.
[3]) G. Schultz, Berichte XVII, 472.
[4]) Petriew, Zeitschrift f. Chemie 1870; 265.
[5]) Paul Böttiger D. R. P. 28753.
[6]) Actiengesellschaft f. Anilinfabr. D. R. P. 35615.

wesentliche Vortheile und wurde daher ohne Verzug aufgenommen. Das Orthotolidin, welches bis dahin ein seltenes Laboratoriumspræparat gewesen war, wurde damit ein leicht zugänglicher Handelsartikel, dessen technische Bedeutung durch die Auffindung der sogenannten gemischten Tetrazofarbstoffe [1]) noch ganz wesentlich wuchs.

Unter diesen Umständen schien es mir von grösserem Interesse, das neuerschlossene Rohproduct auch seinen chemischen Eigenschaften und Reactionen nach etwas genauer zu untersuchen, als dies bisher geschehen war, um so mehr, als gerade die unerwartet starke Abweichung der aus demselben erhältlichen Azofarbstoffe von den entsprechenden Benzidinderivaten, vermuthen liess, dass sich der Körper auch in seinen sonstigen Reactionen nicht ohne weiteres dem Benzidin völlig analog verhalten würde.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese Voraussetzung richtig war. Im Verlaufe der nachfolgend beschriebenen Versuche hat sich herausgestellt, dass die durch dieselben aus dem Tolidin erhaltenen Producte den entsprechenden Derivaten des Benzidins meistens analog sind, in ihren physikalischen Eigenschaften aber, sowie in der grösseren oder geringeren Leichtigkeit ihrer Bildung von diesen ganz erheblich abweichen.

Von den mit dem Orthotolidin anzustellenden Versuchen lagen die der Acetylirung sowie der Darstellung von Nitroderivaten am nächsten. In zweiter Linie wurde

[1]) Actiengesellschaft f. Anilinfabrikation D. R. P. 39096 u. D. R. P. 40954.

die Herstellung eines entsprechenden bisher unbekannten Orthodikresols sowie seiner Nitro-, Amido- und Bromderivate in Aussicht genommen. Es sollte ferner die Einwirkung von Brom auf Tolidin und zum Schluss die Darstellung einiger Chinolinderivate untersucht werden.

Bei der Untersuchung der Acetylderivate hat sich das unerwartete Resultat ergeben, dass das Tolidin nicht wie das Benzidin eine Mono- und eine Diacetylverbindung bildet, sondern sich mit wesentlich grösserer Leichtigkeit acetylirt und dabei bis zu vier Acetylgruppen aufzunehmen im Stande ist; so dass das Product der durchgreifendsten Acetylirung ein Tetracetyltolidin bildet, in welchem der gesammte Amidwasserstoff durch Acetylgruppen ersetzt ist.

Es ist dies der erste, bekannt gewordene Fall einer directen Ersetzung des gesammten Amidwasserstoffes durch Acetyl.

Das einzige analoge Product, das Phenyldiacetamid Hofmanns [1]) konnte nämlich nicht durch directe Acetylirung von Anilin, sondern nur auf einem Umwege durch Behandeln von Phenylsenföl mit Essigsäure unter Druck erhalten werden.

Bei der Nitrirung des Tolidins stellte sich heraus, dass, je nachdem man das Tolidin selbst oder sein Diacetylderivat der Einwirkung von Salpetersäure unterwirft, sich verschiedene isomere Dinitrotolidine bilden. Die Constitution derselben wurde festgestellt und dabei gefunden, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure

[1]) Hofmann, Berliner Berichte III, 771.

auf Diacetyltolidin die Nitrogruppen in die Orthostellung zu den Amidogruppen eintreten, während bei der Nitrirung von Tolidinsulfat dieser Eintritt der Nitrogruppen in die Metastellung zu den Amidogruppen erfolgt.

Die Nitrirung des Diacetyltolidins verläuft somit ganz analog der gleichen Reaction des Diacetylbenzidins, welche von Brunner und Witt [1]) studiert wurde. Dagegen ist die directe Nitrirung der nicht acetylirten Base für das Benzidin bis jetzt nicht untersucht.

Die Herstellung eines Orthodikresols verlief der entsprechenden Reaction des Benzidins, welche zum δ-diphenol [2]) führt, ganz analog.

Dagegen weicht die Nitrirung des erhaltenen Dikresols von der des γ-diphenols wesentlich ab. Während nämlich das letztere ein Tetranitrodiphenol liefert, welches als Ammoniak oder Kaliumsalz unter dem Namen Palatinorange [3]) Anwendung als Farbstoff gefunden hat, kann aus dem Dikresol bei entsprechender Behandlung nur ein Dinitroproduct erhalten werden, welches durch seine Derivate als Diorthoverbindung characterisirt wurde.

Brom wirkt auf Dikresol unter Bildung eines leicht zersetzlichen Additionsproductes.

Die directe Einwirkung von Brom auf das Tolidin selbst führt wie beim Benzidin zu prachtvollen Farbenreactionen, die sich ihrer Vergänglichkeit halber einer analytischen Untersuchung entziehen. Wird je-

---

[1]) Brunner u. Witt, Berichte XX, 1023.

[2]) Griess, Jahresbericht 1866, pag. 461.

[3]) H. Schmitt u. G. Schultz, Annalen (1881), 207; 335.

doch die Bromirung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Halogenwasserstoff vorgenommen, so werden diese Farbenreactionen aufgehoben, und es entsteht leicht ein Dibromorthotolidin. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht nach Claus und Risler [1]) aus dem Benzidin Tetrabrombenzidin.

Von den Chinolinderivaten des Tolidins, welche zum Schluss untersucht wurden, verhält sich das eigentliche Chinolin desselben, das aus dem Tolidin nach der Skraup'schen Synthese entsteht, und als Ditoludichinolylin bezeichnet wurde, dem aus Benzidin erhaltenen Dichinolylin [2]) ziemlich ähnlich.

Die Reaction, welche mich zum Chinaldin des Tolidins, dem Dimethyldichinaldin führte, ist für das Benzidin bis jetzt noch nicht untersucht.

---

[1]) Claus u. Risler, Berichte XIV, 82.

[2]) Berichte XVII, 1817; 1899; 1965; 2380; 2444; 2767. Berichte XVIII, 333; 1900. Ref. 630.

II. Theil: **Eigene Versuche.**

Als Ausgangmaterial diente mir eine 25procentige Tolidinrohpaste, die ich der Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrication zu Berlin verdanke, der, für dieselbe zu danken, mir eine angenehme Pflicht ist.

Die Paste wurde abgepresst und getrocknet und das erhaltene Rohproduct durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Das Orthotolidin bildet dann ein graues Krystallpulver, das den Angaben von Schultz [1]) entsprechend bei 128° schmolz.

Bei der zuerst in Angriff genommenen Acetylirung hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass das Tolidin im Stande ist nicht blos zwei, sondern sogar vier Acetylgruppen aufzunehmen und somit ein Acetylderivat zu erzeugen, in welchem der gesammte Amidwasserstoff durch Acetylreste ersetzt ist; dasselbe entspricht also dem einzigen bisher bekannten Repräsentanten dieser Körperklasse, dem Phenyldiacetamid von A. W. Hofmann [2]).

---

[1]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1886, pag. 361.
[2]) A. W. Hofmann, Berichte III, 771.

Diacetylorthotolidin.

Das Diacetyltolidin entsteht leicht, wenn Tolidin längere Zeit mit Eisessig gekocht wird. Zu dem Zweck wurden 50 gr Tolidin in einem Kolben mit 500 gr Eisessig übergossen und 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das in Eisessig schwer lösliche Acetylproduct scheidet sich schon in der Siedehitze theilweise aus. Wenn die Menge desselben nicht mehr erheblich zunimmt, wird erkalten gelassen, der violet gefärbte Krystallbrei abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet. Die Mutterlaugen liefern, durch Abdestilliren concentrirt, neue Mengen von Krystallen. Die Gesammtausbeute aus 50 gr Tolidin beträgt 55 gr an ziemlich reinem Acetylderivat, also etwa 75 Procent der theoretischen Ausbeute.

Das durch einen hartnäckig anhaftenden violetten Farbstoff verunreinigte Product lässt sich durch einfache Krystallisation nicht leicht weiss erhalten. Die Reinigung desselben gelingt indess leicht durch Schmelzen oder Sublimation und nachfolgende wiederholte Krystallisation aus Phenol mit etwas Alkohol. Bei der Schmelztemperatur des Diacetylorthotolidins wird der violette Farbstoff in einen braunen verwandelt, welcher bei der Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibt; man erhält auf diese Weise ein ganz weisses Krystallmehl. Aus Eisessig krystallisirt das Product in schönen glänzenden, kaum violett gefärbten Nadeln. Dieses Acetylderivat schmilzt bei (etwa) 314° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung; es ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol

und den Benzolkohlenwasserstoffen: wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht löslich in Phenol und Nitrobenzol. Bei 120° getrocknet ergab dieser Körper die nachfolgenden analytischen Daten:

I 0.1926 gr Substanz ergaben 0.5190 gr CO_2 und 0.1180 gr H_2O.

II 0.2062 gr Substanz ergaben 18 ccm N. bei 746^{mm} Druck und 17° C Temperatur.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$		gefunden I		II	
C_{18}	72.97 pct.	73.48	pct.	—	pct.
H_{20}	6.76 »	6.81	»	—	»
N_2	9.46 »	—	»	9.97	»
O_2	10.81 »	—	»	—	»
	100.00 pct.				

Tetracetylorthotolidin.

Zur Darstellung des Tetracetyltolidins ging ich von dem eben erhaltenen Diacetyltolidin aus. 10 gr Diacetproduct wurden mit 50 gr Essigsäureanhydrid im Rohr eingeschlossen und etwa 6 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einem Brei von hübschen weissen Nadeln in einer braunen Mutterlauge. Die Krystalle wurden abgesaugt und die Mutterlaugen durch Abdestilliren concentrirt; es schieden sich neue Mengen von Krystallen aus. Die vereinigten Krystalle wurden durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildeten dann schneeweisse glänzende Nadeln, vom Schmelzpunkt 211°; dieselben in Wasser fast unlös-

lich, in allen übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, können namentlich aus Alkohol oder Benzol in sehr schöner Form krystallisirt erhalten werden.

Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung:

I 0.1913 gr Substanz gaben 0.4895 gr CO_2 und 0.1129 gr H_2O.

II 0.1860 gr Substanz gaben 13 ccm N. bei 763.5^{mm} Druck und 22° C Temperatur.

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_4$		gefunden I		II	
C_{22}	69.47 pct.	69.77	pct.	—	pct.
H_{24}	6.32 »	6.56	»	—	»
N_2	7.37 »	—	»	7.80	»
O_4	16.84 »	—	»	—	»
	100.00 pct.				

Für die Stellung der im Tetracetylorthotolidin neu eingetretenen zwei Acetylgruppen sind zwei Möglichkeiten gegeben; entweder haben sich dieselben an die Stickstoffatome angelagert oder es ist Kernsubstitution eingetreten. Eine gelinde Verseifung musste darüber entscheiden; wurde bei derselben Diacetyltolidin erhalten, so waren die zwei abgespaltenen Acetylgruppen ebenfalls an Stickstoff gebunden gewesen; ergab diese Verseifung einen neuen von Diacetyltolidin beziehungsweise Tolidin verschiedenen Körper, so hatten die zwei Acetylgruppen Wasserstoffatome der zwei Benzolkerne substituirt.

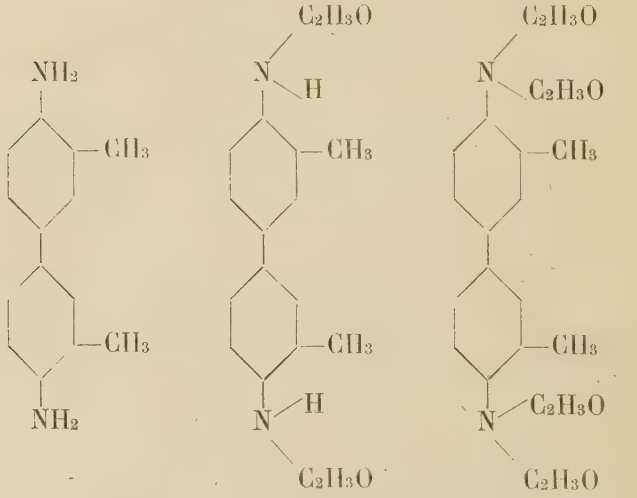
Der Versuch hat zu Gunsten der ersten Annahme entschieden. Bei der Ausführung desselben wurde

Tetracetyltolidin, in Alkohol gelöst, mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure erwärmt. Alsbald schieden sich Krystalle aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt 314°, durch ihre Krystallform und ihre Löslichkeitsverhältnisse als reines Diacetyltolidin erwiesen.

Es gelingt auch durch kurzes Erwärmen von Tetracetyltolidin mit concentrirter Salzsäure Diacetyltolidin zu erhalten, welches dann beim Kochen in salzsaures Orthotolidin übergeht. Das daraus abgeschiedene Orthotolidin schmolz genau bei 128°.

Demnach befinden sich im Tetracetylorthotolidin alle 4 Acetylgruppen an Stickstoff gebunden.

Es kommen somit dem Orthotolidin und seinen Acetylderivaten folgende Constitutionsformeln zu:



Orthotolidin Diacetyltolidin Tetracetyltolidin

Ich habe mich überzeugt, dass sich die Bildung tertiärer Acetylderivate keineswegs auf das Tolidin beschränkt. Aus dem schwer löslichen Diacetbenzidin [1]) gelingt es gleichfalls eine leicht lösliche bei etwa 190° schmelzende Tetracetylverbindung zu erhalten; nur erfolgt die Bildung derselben bei weitem nicht so leicht und vollständig, wie dies beim Orthotolidin der Fall ist.

Das Diacetyltolidin hat mir fernerhin zur Darstellung zweier Nitrokörper gedient, welche im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

Ortho-Dinitrodiacetylorthotolidin.

Zur Nitrirung des Diacettolidins erwies es sich als zweckmässig, dieselbe in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure vorzunehmen, wie dies Brunner und Witt [2]) bei der Nitrirung des Diacetbenzidins angeben.

Es wurden 10 gr Diacetyltolidin unter Eiskühlung und gutem Rühren in kleinen Portionen in 100 gr Salpetersäure Spez. Gew. 1,52 eingetragen. Das Acetylproduct löst sich unter Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung in der Salpetersäure auf, wobei sich letztere bräunlich gelb farbt. Nach beendetem Eintragen nimmt man aus dem Eis heraus, lässt eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst dann auf Eis. Das orangegelbe Product wird abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet. Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich aber

[1]) Strakosch, Berichte V, 236.
[2]) Brunner u. Witt, Berichte XX, 1024.

ziemlich leicht in Phenol oder Nitrobenzol auf. Zur Reindarstellung wurde das Product wiederholt aus Phenol unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt und in Form weicher, fast weisser Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen nicht und zersetzen sich unter Bräunung bei 320°. Zur Analyse wurde das bei 130° getrocknete Product verwendet; es zeigte die Zusammensetzung eines Dinitrodiacetyltolidins:

I 0.1915 gr Substanz gaben 0.3939 gr CO_2 und 0.0800 gr H_2O.

II 0.1892 gr Substanz gaben 24,75 ccm feucht. N. bei 776^{mm} Druck und 24° C Temp.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_6$		gefunden I		II	
C_{18}	55.96	pct.	56.09	pct.	—	pct.
H_{18}	4.66	»	4.64	»	—	»
N_4	14.51	»	—	»	15.07	»
O_6	24.87	»	—	»	—	»
	100.00	pct.				

In den Mutterlaugen der Krystallisationen verbleibt in geringer Menge eine leicht lösliche Acetylverbindung, welche sich mit dem weiter unten beschriebenen Metadinitrodiacetyltolidin als identisch erwies.

Ortho-Dinitroorthotolidin.

Durch Verseifung des reinen Dinitrodiacetylkörpers wurde das Dinitrotolidin selbst erhalten.

Die Verseifung gelang am besten unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: 10 gr reines

Dinitrodiacetyltolidin wurden in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure unter fleissigem Verreiben gelöst und hierauf vorsichtig unter starkem Schütteln 45 ccm Wasser eingetropft, doch so, dass sich der jeweils entstehende Niederschlag in der Säure wieder löste. Es wurde nun erhitzt; bei 135° begann die Verseifung durch den Farbenumschlag in rothbraun deutlich sichtbar. Die so verdünnte Säure wurde kurze Zeit gekocht, ihr Siedepunkt liegt bei 145° C. Plötzlich gesteht das Verseifungsgemisch zu einem grauen Krystallbrei, dem Sulfat des Dinitrotolidins. Man unterbricht das Erhitzen und giesst den Brei in viel Wasser; das graue Sulfat verwandelt sich augenblicklich unter Bildung der Nitrobase in rothbraune Flocken. Das auf Porzellantellern getrocknete Product wird zur Reindarstellung am besten aus sehr grossen Mengen Alkohol, in dem es selbst in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nach wiederholter Reinigung mit diesem Lösungsmittel, bildet der Nitrokörper prachtvolle schimmernde granatrothe Nadlen; dieselben schmelzen bei 266—267° C., und verpuffen wenige Grade über dieser Temperatur, unter Feuererscheinung.

Sie sind schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und dessen Homologen, leicht löslich in Phenol und Nitrobenzol.

Die Verseifung mit alkoholischem Kali, die beim Dinitrodiacetbenzidin nach Brunner und Witt [1]) glatt verläuft, führte beim Dinitrodiacettolidin nicht zum Ziel, indem nur Spuren verseift wurden, und durch

[1]) Brunner und Witt, Berichte XX, 1024.

Wasser, der fast unveränderte Diacetylkörper abgeschieden wurde.

Der reine bei 266—267° schmelzende Nitrokörper wurde nach dem Trocknen bei 150°, der Analyse unterworfen. Obgleich derselbe alle Criterien der Reinheit zeigte, ergab er, wahrscheinlich in Folge seiner Explosionsfähigkeit, constant zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen.

I 0.1942 gr Substanz ergaben 0.40015 gr CO_2 und 0.0960 gr H_2O.

II 0.1893 gr Substanz ergaben 0.3901 gr CO_2 und 0.08875 gr H_2O.

III 0.19455 gr Substanz ergaben 0.40105 gr CO_2 — H_2O [1]).

IV 0.1889 gr Substanz ergaben 29,9 ccm N. bei 759,5^{mm} Druck und 22° C Temp.

Berechnet für		gefunden			
$C_{14}H_{14}N_4O_4$		I	II	III	IV
C_{14}	55.63 pct.	56.19 pct.	56.21 pct.	56.22 pct.	— pct.
H_{14}	4.65 »	5.49 »	5.21 »	— [1]) »	— »
N_4	18.54 »	— »	— »	— »	18.01 »
O_4	21.16 »				
	99.98 pct.				

Es wurde auch das rohe Dinitrodiacetyltolidin versuchsweise der Verseifung unterworfen. Dabei wurde neben den eben beschriebenen granatrothen Nadeln als Hauptproduct in geringer Menge ein orangegefärbter

[1]) Wasserstoffbestimmung verunglückt.

isomerer Körper erhalten. Da die Trennung beider eine schwierige ist, und verschiedene angewandte Trennungsmethoden nicht zum Ziele führten, wurde von einer Abscheidung desselben abgesehen, um so mehr, als eine Methode zur directen Darstellung dieses Isomeren aufgefunden wurde, welche weiter unten angegeben werden soll. Soviel wurde constatirt, dass der orangegefärbte Körper bei etwa 210° schmolz, also ca. 66° niedriger, als das eben beschriebene Dinitrotolidin.

Constitutionsbeweis.

Zur Erforschung der Constitution des eben beschriebenen Dinitroorthotolidins bot sich als einfachster Weg die Reduction desselben. Dabei musste ein Ditoluylendiamin erhalten werden, dessen Reactionen alsbald einen Rückschluss auf die Stellung je zweier Amidogruppen zu einander, und damit auch auf die der Nitrogruppen, durch deren Reduction sie entstanden, gestatten würde.

Es war zu diesem Zweck nicht einmal nothwendig, das voraussichtlich zersetzliche Tetramin als solches abzuscheiden, sondern die erhaltene Lösung gestattete ohne weiteres die Anstellung der entscheidenden Versuche.

Fein gepulvertes reines Dinitroorthotolidin wurde mit dem zwanzigfachen Gewicht Zinkstaub fein verrieben, und hierauf in kochendes Gemisch von Alkohol mit wenig Eisessig eingetragen. Die jeweilige Gelbfärbung verschwand fast augenblicklich; nach beendetem

Eintragen wurde vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt, und die kaum rosa gefärbte alkoholische Lösung zur Anstellung der Versuche benützt.

Die zunächst vorgenommene Reaction auf Orthodiamine durch Behandlung mit Diketonen führte alsbald zum Ziel. Die Reductionsflüssigkeit wurde mit einer heissen alkoholischen Lösung von Benzil

$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$$

vermischt. Es trat augenblicklich intensive Gelbfärbung der Lösung ein, und nach kurzem Kochen schieden sich erhebliche Mengen eines schön gelb gefärbten Krystallpulvers aus. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Eisessig, leicht löslich in Phenol. Zur Reinigung wurde der Körper aus Phenol unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt. Er schmilzt unzersetzt weit über 300° und sublimirt unzersetzt.

Ferner löst sich dieses Product in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser, in Orange und Gelb übergeht, wobei sich der Körper unverändert wieder abscheidet.

Durch seine Reactionen documentirt sich der erhaltene Körper als zweifellos zur Gruppe der Azine gehörig. Unter diesen entspricht er in seinen Eigenschaften am meisten dem von Brunner und Witt [1]) aus dem Dinitrobenzidin erhaltenen Azin, als dessen Homologes er in der That durch die Analyse erkannt wurde.

---

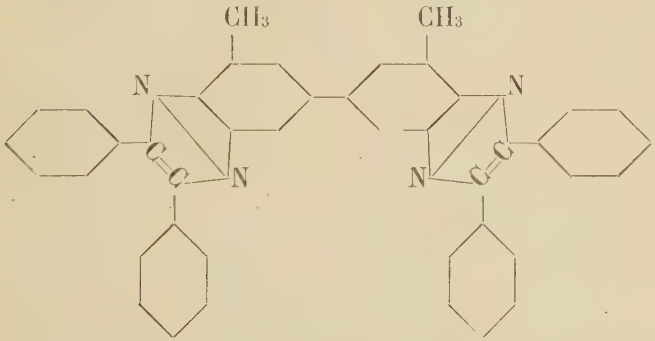
[1]) Brunner u. Witt, Berichte XX, 1024.

Bei 130° getrocknet ergab der Körper folgende Analysenzahlen:

I 0.2153 gr Substanz gaben 0.6742 gr CO_2
und 0.1075 gr H_2O.

	Berechnet für $C_{42}H_{30}N_4$	gefunden I
C_{42}	85.42 pct.	85.40 pct.
H_{30}	5.08 »	5.55 »
N_4	9.49 »	— »
	99.99 pct.	

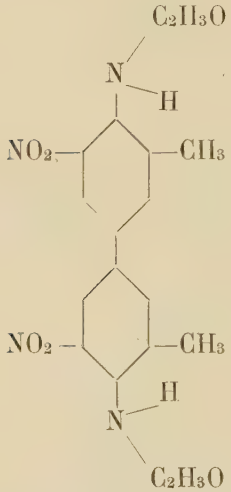
Es ist somit dieser Körper ein Diazin, welches als Tetrabenzenyltolydiazin bezeichnet werden kann, und dem seiner Bildungsweise nach, nur folgende Constitutionsformel zukommen kann:



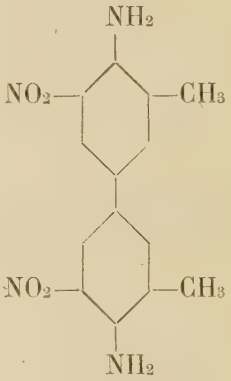
Nimmt man bei obigem Versuche statt Benzil Phenanthrenchinon, so erhält man ein orangegefärbtes Azin, das noch schwerer löslich ist.

Aus der Fähigkeit mit Diketonen zu Diazinen zusammen zu treten, ergiebt sich das Vorhandensein von zwei Paaren benachbarter Amidogruppen, in dem

bei der Reduction des Dinitrotolidins entstehenden Ditoluylendiamin und somit auch die Stellung der Nitrogruppen in dem erstern. Da nun die Stellungen der Methyl- und Amidogruppen in dem als Ausgangsmaterial benützten Tolidin bekannt sind, so ergeben sich für die untersuchten Körper die folgenden Constitutionsschemata:



o-Dinitrodiacetyl-o-tolidin.



ó-Dinitro-o-tolidin.

Meta-Dinitroorthotolidin.

An diese indirecte Darstellung eines nitrirten Tolidins anschliessend, habe ich fernerhin die directe Nitrirung des Tolidinsulfates in schwefelsaurer Lösung untersucht und habe auf diese Weise einen dem obigen Orthodinitroproduct isomeren Körper erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 63,6 gr Orthotolidin in 1275 gr concentrirter Schwefelsäure

gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und ein Nitrirungsgemisch bestehend aus 38 gr Salpetersäure Spezif. Gew. 1.52 und 120 gr concentrirter Schwefelsäure vorsichtig unter fleissigem Rühren und Kühlen eingetropft. Nach beendetem Eintropfen wurde 2 bis 3 Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Es scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das Sulfat des Nitrokörpers als ein feines, schwach gelb gefärbtes, in Wasser fast unlösliches Pulver ab. Nach dem Abfiltriren wurde gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, worauf das Salz mit Amoniak zersetzt wurde. Anfangs bildet der abgeschiedene freie Nitrokörper einen ammorphen orangegelben Niederschlag, der sich aber nach kurzem Erwärmen in ein schön scharlachrothes Krystallmehl verwandelt. Nach dem Abfiltriren und Trocknen, wobei der Körper wieder orangegelb wird, wog derselbe 72.5 gr; die Ausbeute an Rohproduct betrug also 80% der Theorie.

Die directe Reinigung des Nitrokörpers ist eine sehr mühsame: demselben haften nämlich in geringer Menge niedriger schmelzende, schmierige Producte äusserst hartnäckig an, so dass durch Krystallisation, selbst nach sehr häufiger Wiederholung derselben und unter Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, kein reines Product erhalten werden kann.

Folgende Methode führte jedoch ziemlich leicht zum reinen Nitrokörper.

Durch Erwärmen dieses Productes mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, welche sich durch wiederholte Krystallisation weiss erhalten lässt;

wird dieselbe dann der Verseifung unterworfen, so entsteht ein fast reines Nitroproduct, welches leicht völlig rein zu erhalten ist.

Zu dem Zweck wurden 20 gr des rohen gut getrockneten Nitrokörpers in 55 gr siedenden Essigsäure anhydrids aufgelöst und gekocht. Anfangs scheidet sich ein gelbes Krystallmehl aus, wahrscheinlich aus dem Monoacetylderivat der Nitrobase bestehend, das nach kurzem Kochen wieder in Lösung geht. Die klare, braungelbe Lösung scheidet nach längerem Stehen in der Kälte die Hauptmenge des gebildeten Acetylderivates aus, während die Verunreinigungen in dem Essigsäureanhydrid gelöst bleiben. Durch mehrfache Krystallisation aus Eisessig erhält man dieses Acetylderivat in Form weisser gekreuzter Krystalle; dasselbe wird weiter unten beschrieben werden.

Zur Verseifung des weissen Productes wurde dasselbe in erwärmter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und das Gemisch tropfenweise mit heissem Wasser bis zum Beginn einer Trübung versetzt; nach kurzem Erwärmen ist die Verseifung beendigt, worauf in kaltes Wasser gegossen wurde. Es scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Sulfat als feiner weisser Niederschlag ab.

Aus diesem Sulfat scheidet man mit Ammoniak die Base ab, welche beim Erwärmen plötzlich scharlachroth und krystallinisch wird; beim Trocknen geht dieselbe wieder in den amorphen orangegelben Zustand über. Dieses fast reine Product wird durch drei- bis viermalige Krystallisation aus Cumol, aus dem es in

orangerothen breiten Spiessen anschiesst, in reinem Zustand erhalten. Beim Trocknen verwittern auch diese Krystalle und lassen sich zu orangegelbem Pulver verreiben.

Dieser Nitrokörper zeigt den Schmelzpunkt 216 bis 217°; derselbe schmilzt also 50° niedriger als das oben beschriebene Orthodinitrotolidin.

Weit über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verpufft auch dieser Nitrokörper unter Zurücklassung von viel Kohle.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung eines Dinitrotolidins:

Bei 140° getrocknet, lieferte der Körper folgende Analysenzahlen:

I 0.2050 gr Substanz gaben 0.4178 gr CO_2 und 0.0912 gr H_2O.

II 0.2180 gr Substanz gaben 35,9 ccm N. bei 751^{mm} Druck und 24° C Temp.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$		gefunden I		II	
C_{14}	55.63 pct.	55.57	pct.	—	pct.
H_{14}	4.65 »	4.94	»	—	»
N_4	18.54 »	—	»	18.35	»
O_4	21.16 »	—	»	—	»
	99.98 pct.				

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist dieses Dinitrotolidin von seinem weiter oben beschriebenen Isomeren ganz verschieden.

In Wasser fast unlöslich ist dasselbe in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich; die Löslichkeit in den Benzolkohlenwasserstoffen nimmt mit steigendem Molekulargewicht derselben rasch zu; das in Benzol schwer lösliche Product löst sich in der Siedehitze in Cumol leicht auf. In Petroleumkohlenwasserstoffen ist dieser Körper fast unlöslich.

Von den Salzen des Dinitrotolidins ist das in Wasser schwer lösliche Sulfat beständig, während das in schwach salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht lösliche Chlorhydrat durch viel Wasser dissociirt wird.

Demnach ist auch in der Fähigkeit der Salzbildung zwischen den zwei isomeren Dinitrotolidinen ein bedeutender Unterschied.

In dem neuen Dinitrotolidin nehmen mit grosser Wahrscheinlichkeit die beiden Nitrogruppen Metastellung zu den entsprechenden Amidogruppen ein. Die Annahme einer unsymmetrischen Vertheilung derselben in dem Tolidinmolekül, d. h. das Vorhandensein einer Orthometaverbindung ist theoretisch sehr unwahrscheinlich. Ich bezeichne daher schon jetzt der Kürze halber die bei 216—217° schmelzende Nitrobase als Meta-Dinitrotolidin.

Ein fernerer Unterschied bei diesen isomeren Nitrobasen liegt in der grösseren und geringeren Leichtigkeit der Bildung von Tetrazoverbindungen.

Während das Orthodinitroderivat sich nur sehr schwer und nur bei Gegenwart von concentrirten Mineralsäuren durch salpetrige Säure in Tetrazoverbindung überführen lässt, gelingt dies für das Metadinitro-

tolidin sehr leicht, und schon bei Gegenwart von verhältnissmässig wenig überschüssiger Mineralsäure.

Es genügt einen dünnen Brei von Metadinitrotolidinsulfat mit etwa der doppelten theoretischen Menge Mineralsäure zu versetzen, um mit Natriumnitrit eine glatte Diazotirung zu erzielen.

Ich habe mit dieser Tetrazoverbindung einige Azofarbstoffe hergestellt und dieselben mit den entsprechenden Tolidinazofarbstoffen verglichen; dabei ergab sich, dass diese neuen Farbstoffe von den aus Tolidin erhaltenen, erheblich abweichen.

Bekanntlich entstehen aus Benzidin und Tolidin Tetrazofarbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle aus schwach alkalischem Bade direct waschecht anzufärben; man bezeichnet solche Azofarbstoffe als: »Substantive.«

Stellt man sich nun aus der Tetrazoverbindung des Metadinitrotolidins analoge Azofarbstoffe her, so zeigt sich, dass der substantive Character derselben, durch den Eintritt der zwei Nitrogruppen fast aufgehoben ist. Ungebeizte Baumwolle wird von diesen neuen Farbstoffen nur schwierig angefärbt, und gelingt es kaum einigermassen intensive Nuancen zu erzeugen. Besser befestigen sich diese Farbstoffe auf mit Chrom gebeizter Baumwolle und erzeugen leidlich echte Nuancen. — Wolle wird von denselben aus neutralem Bade bedeutend leichter als von den Tolidinazofarbstoffen angefärbt, und die erzielten Färbungen widerstehen ganz gut der Einwirkung eines Seifenbades. Ausserdem hat der Eintritt der zwei Nitrogruppen die

Löslichkeit der Azofarbstoffe wesentlich verringert, ihre Nuance dagegen in geringem Grade beeinträchtigt.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dass der Eintritt von Nitrogruppen in Metastellung in das Tolidin den substantiven Character der ursprünglichen Azofarbstoffe fast aufhebt, ihre Löslichkeit vermindert, während ihre Nuance verhältnissmässig wenig verändert wird.

Bei der Darstellung dieser neuen Farbstoffe wurde wie folgt verfahren: 1 Mol Metadinitrotolidin wurde mit 4 Mol Salzsäure erwärmt, bis das weisse in Salzsäure fast unlösliche Chlorhydrat gebildet war; hierauf mit 5 Theilen Wasser verdünnt und mit 2 Mol Natriumnitrit unter Kühlung diazotirt. Die klare Diazolösung wurde zur Ausführung der Versuche verwendet.

Farbstoff aus Salicylsäure.

Ein aliquoter Theil dieser Diazolösung wurde mit der entsprechenden Menge Salicylsäure nach bekanntem Verfahren combinirt. Der allmählig entstehende gelbe Tetrafarbstoff ist ein dem als Handelsproduct bekannten Chrysamine R [1]), in Nuance ähnlicher, jedoch etwas rothstichiger und schwerer löslicher Farbstoff. Ungebeizte Baumwolle färbt derselbe schwierig an, während er sich auf mit Chrom gebeizter Baumwolle und auf Wolle ziemlich leicht befestigt.

Farbstoff aus Naphtionsäure.

Dieser durch Combination von 1 Mol Tetrazoverbindung mit 2 Mol Naphtionsäure nach üblichem Ver-

[1]) D R P 31658, Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Cie.

fahren entstehende Farbstoff ist dem analogen als Benzopurpurin 4 B [1]) im Handel bekannten Product in Nuance ziemlich ähnlich, während seine Löslichkeit in Wasser geringer ist. Auf ungebeizter Baumwolle fixirt sich der neue Farbstoff nur schwierig, während er mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle anfärbt.

Meta-Dinitrodiacetylorthotolidin.

Die Acetylverbindung des Meta-Dinitrotolidins, welche, wie weiter oben beschrieben, durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde, lässt sich durch häufige Krystallisation aus Eisessig rein erhalten, und bildet als solche gekreuzte weisse Krystalle, welche bei etwa 275° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen.

Die bei 120° getrocknete Substanz lieferte Zahlen, welche auf ein Diacetyldinitroderivat stimmen:

I 0.2110 gr Substanz ergaben 0.4351 gr CO_2
und 0.0925 gr H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_6$	gefunden I
C_{18}	55.96 pct.	56.23 pct.
H_{18}	4.66 »	4.87 »
N_4	14.51 »	— »
O_6	24.87 »	— »
	100.00 pct.	

Es verhält sich diese Acetylverbindung von der weiter oben beschriebenen vollständig verschieden. Be-

[1]) D R P 35615, Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Cie.

sonders aber zeichnet sich dieselbe durch ihre viel grössere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Alkohol und Eisessig lösen die neue Acetylverbindung sehr leicht auf, während die Löslichkeit in den Benzolkohlenwasserstoffen besonders in Benzol gering ist. Die Verseifung des bei 275° schmelzenden Isomeren gelingt sehr leicht; schon beim kurzen Kochen mit concentrirter Salzsäure, oder mit alkoholischem Kali werden aus demselben die Acetylgruppen abgespalten, während das Orthodinitrodiacetyltolidin nur schwierig und unvollständig verseift wird.

Es beruhen diese Unterschiede wahrscheinlich auf der verschiedenen Beständigkeit der Salze, beziehungsweise auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden isomeren Nitrobasen selbst in den verseifenden Agentien.

Constitutionsbeweis für das Meta-Dinitroorthotolidin.

Zur Erforschung der Constitution des als Meta-Dinitrotolidin bezeichneten Körpers, wurde wiederum als einfachster Weg die Reduction desselben gewählt. Bei derselben musste ein Ditoluylendiamin erhalten werden, dessen Reactionen alsbald einen Schluss auf die relative Stellung je zweier Amidogruppen zu einander gestatten musste. Es war nicht nothwendig das Tetramin selbst abzuscheiden, sondern es genügte die entscheidenden Versuche mit der Reductionsflüssigkeit selbst vorzunehmen.

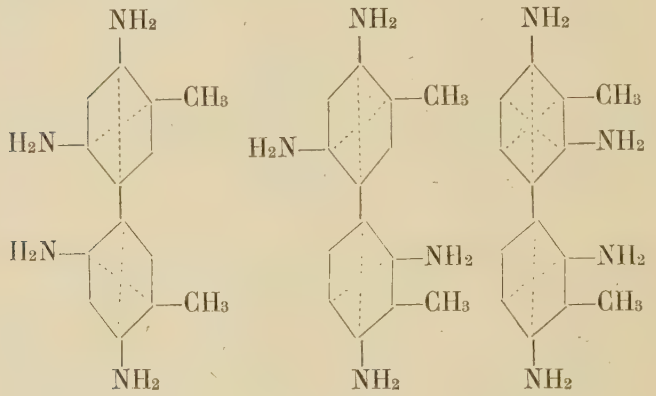
Zuerst wurde nachgewiesen, dass in jedem der zwei Paare Amidogruppen die Orthostellung der letztern ausgeschlossen ist.

Zu dem Zweck wurde Meta-Dinitrotolidin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig Essigsäure mit Zinkstaub reduciert, vom überschüssigen Zinkstaub nach der Reduction abfiltrirt, und mit einer heissen alkoholischen Lösung von Benzil $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ vereinigt; hierauf wurde längere Zeit gekocht.

Wie weiter oben ausführlicher mitgetheilt wurde, geben Orthodiamine bei ihrer Vereinigung mit Diketonen Azine, welche durch Färbung und Schwerlöslichkeit ausgezeichnet sind.

Obige alkoholische Flüssigkeit zeigte jedoch selbst nach längerem Kochen keinen Farbenumschlag, und es entstand auch keine Spur eines Niederschlages. Um die gänzliche Abwesenheit von Azinen nachzuweisen, wurde die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und mit dem Rückstand die überaus empfindliche Schwefelsäurereaction der Azine ausgeführt. Da nun dieser Rückstand mit Schwefelsäure überhaupt keine Färbung erzeugte, so ist die gänzliche Abwesenheit von Azinen nachgewiesen. Es folgt daraus für das untersuchte Ditoluylendiamin, dass in demselben die Amidogruppen in jedem Benzolkern in einer andern als in der Orthostellung zu einander stehen müssen; da nun ferner theoretisch die Parastellung derselben ausgeschlossen ist, so ergiebt sich als einzige Möglichkeit der Stellung für dieselben die Metastellung. Dieses Ditoluylendiamin entsteht aber durch Reduction des bei 216—217° schmelzenden Dinitrotolidins, es befinden daher auch in dem letztern die beiden Nitrogruppen in Metastellung zu den entsprechenden Amidogruppen.

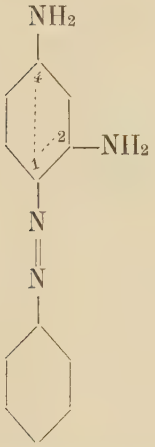
Bei Betrachtung der relativen Lage der Amidogruppen in dem Metaditoluylendiamin ergeben sich als einzige Möglichkeiten folgende drei Constitutionsschemata:



Die genaue Feststellung der Constitution wurde folgendermassen geführt:

Durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Metadiamine entstehen bekanntlich Farbstoffe, welche als »Chrysoïdine« bezeichnet werden, und als unsymmetrisch-diamidirte Azobenzole aufgefasst werden. Der einfachste Repräsentant derselben, welcher aus Diazobenzol und Metaphenylendiamin entsteht, ist der von Witt [1]) entdeckte und im Handel als Chrysoïdin G bekannte basische Farbstoff. Derselbe ist als unsymmetrisches Diamidoazobenzol aufzufassen und es kommt demselben zweifellos folgende Constitution zu:

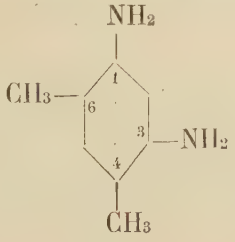
[1]) Witt, Berichte X, 656.



Wie aus dieser Constitutionsformel ersichtlich ist, tritt die Diazogruppe in die Parastellung zu der einen, und in die Orthostellung zur andern Amidogruppe des Metaphenylendiamins.

Sind jedoch in dem angewendeten Metadiamin beide Parastellungen zu den Amidogruppen besetzt, so entstehen mit Diazoverbindungen keine Chrysoïdinfarbstoffe.

Ein Metadiamidoxylol von nebenstehender Constitution, in dem beide Parastellungen zu den Amidogruppen durch Methylgruppen besetzt sind, ist daher nicht im Stande Farbstoffe der Chrysoïdinreihe zu erzeugen:



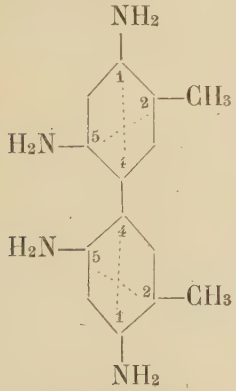
Bei Betrachtung der theoretisch möglichen Constitutionsformeln für das Metaditoluylendiamin ergiebt es sich, dass das dem Constitutionsschema I (pag. 38) entsprechende Tetramin sämmtliche Parastellungen zu den 4 Amidogruppen besetzt hält, während bei Schema II eine, und bei Schema III zwei dieser Parastellungen frei sind.

Somit ist ein nach Schema I constituirtes Ditoluylendiamin nicht befähigt mit Diazoverbindungen Farbstoffe der Chrysoïdinreihe zu erzeugen. Daher musste bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf mein Tetramin die Bildung, beziehungsweise Nichtbildung von Chrysoïdinfarbstoffen ein entscheidendes Wort über die Constitution desselben sprechen.

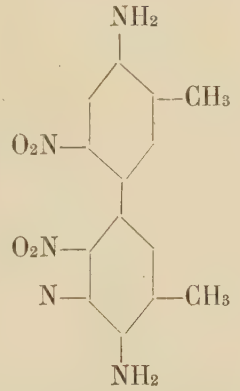
Zur Ausführung dieses Versuches wurde reines Metadinitrotolidin mit Zinn und Salzsäure reduciert und nach der Reduction mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das durch Abdampfen concentrirte Filtrat wurde sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt, und in der Kälte mit einer ganz schwach sauren Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Es trat selbst nach langem Stehen nicht die geringste Farbstoffbildung ein, und selbst nach Abstumpfung der Mineralsäure mit Natriumacetat entstand kein Chrysoïdinfarbstoff.

Da nun, wie oben erläutert wurde, die Tetramine, welche den Schemata II und III (pag. 38) entsprechen, mit Diazoverbindungen Chrysoïdinfarbstoffe erzeugen müssen, und nur für Schema I diese Farbstoffbildung ausgeschlossen ist, so ist die Constitution des Tetramins und folglich auch diejenige des m-Dinitrotolidins,

durch dessen Reduction es entsteht, dadurch als folgende festgestellt:



m-Ditoluylendiamin.

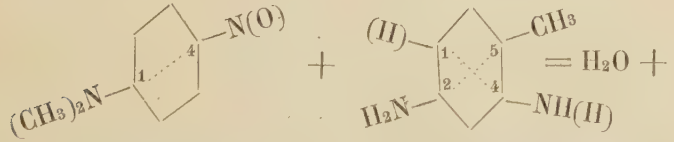


m-Dinitroorthotolidin.

Das Resultat dieses Constitutionsbeweises wurde ferner durch folgende Untersuchung bestätigt.

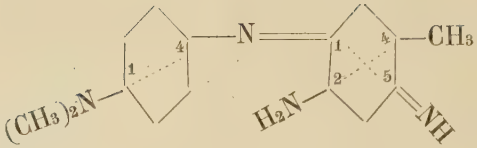
Metadiamine erzeugen bei ihrer Vereinigung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin blaue Farbstoffe, welche als »Indamine« bezeichnet werden.

Es entsteht speziell aus Metatoluylendiamin auf diese Weise der als Toluylenblau [1]) bezeichnete Farbstoff. Seine Entstehung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Nitrosodimethylanilin. Metatoluylendiamin.

[1]) Witt, Berichte XII, 931.

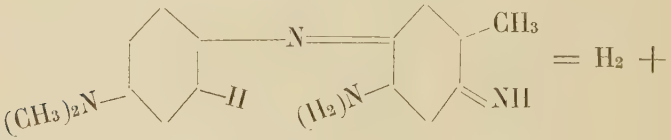


Toluylenblau.

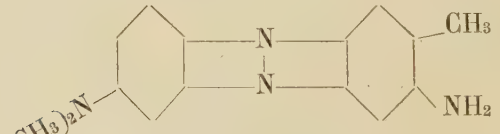
Wie aus diesen Formeln ersichtlich ist, greift die Nitrosogruppe an der einzigen zu den Amidogruppen freien Parastellung in das Toluylendiaminmolekül ein.

Dieses Toluylenblau geht beim längeren Erhitzen seiner Lösung unter Wasserstoffabspaltung in einen neuen rothen Farbstoff, das Toluylenroth [1]) über, welcher als zur Gruppe der Azine gehörig und als Diamidoazin oder Eurhodin erkannt wurde.

Die Bildung dieses Toluylenrothes kann durch folgende Gleichung schematisch erklärt werden:



Toluylenblau.



Toluylenroth.

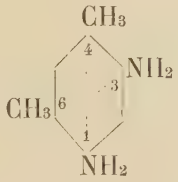
Bei dieser Umsetzung spaltet im Toluylenblau die der Indaminbindung benachbarte Amidogruppe ihre

[1]) Witt, Berichte XII, 931. Nietzki, Berichte XVI, 464.

Wasserstoffe ab, und greift in den zweiten Benzolkern ein; gleichzeitig wird die zur Indaminbindung in Parastellung sich befindende Imidgruppe zu Amid reduciert.

Wie schon weiter oben bemerkt wurde, greift bei der Toluylenblaubildung die Nitrosogruppe die einzige freie Parastellung zu den Amidogruppen an.

Nach einer gütigen Privatmittheilung von Hr. Dr. Witt, für die ich Ihm meinen besten Dank abstatte, sind nur diejenigen Metadiamine befähigt, Indamine, und durch Zersetzung der letztern Eurhodine zu erzeugen, bei welchen mindestens eine Parastellung zu den Amidogruppen des Diamins unbesetzt ist. Ein Diamidoxylol von untenstehender Constitution giebt bei der Behandlung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin keine Indamine und Eurhodine.



Aus der Betrachtung der theoretisch möglichen Constitutionsformeln I, II und III (pag. 38), ergiebt sich, dass ein nach Schema I constituirtes Ditoluylendiamin sämmtliche Parastellungen zu den Amidogruppen besetzt hält, daher einer Indamin- und Eurhodinbildung nicht befähigt ist, während ein Tetramin mit dem Schema II oder III, Farbstoffe genannter Gruppen erzeugen müsste.

Es wurde daher das Verhalten des durch Reduction des m-Dinitrotolidins erhaltenen Tetramins gegenüber Nitrosodimethylanilin geprüft.

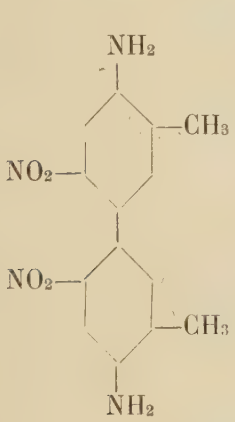
Das in Eisessig mit Zinkstaub reducierte reine m-Dinitrotolidin wurde in verdünnter essigsaurer Lösung längere Zeit mit der theoretisch nöthigen Menge salzsauren Nitrosodimethylanilins auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat weder eine Blau- noch eine Violetfarbung ein, sondern das Gemisch färbte sich nach längerem Erhitzen durch Zersetzung des Nitrosodimethylanilins braun. Sobald alle Nitrosoverbindung zerstört war, wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und mit Ammoniak übersättigt. Der braune flockige Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren wiederholt mit viel siedendem Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung war so gut wie ungefärbt, und zeigte selbst nach dem Concentriren keine Spur der für Eurhodinbasen so characteristischen Fluorescenz; diese ätherische Lösung hinterliess beim Eintrocknen nur ganz geringe Mengen eines braunen Körpers, der sich in schwach angesäuertem Wasser mit brauner Farbe löste.

Da nun die Eurhodinbasen gelbe bis orange gefärbte Körper sind, welche sich in Aether mit gelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz, in verdünnten Säuren mit rother Farbe lösen, so hatten sich, da alle diese Reactionen nicht eintraten, bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das Ditoluylendiamin, weder Indamin- noch Eurhodinfarbstoffe gebildet.

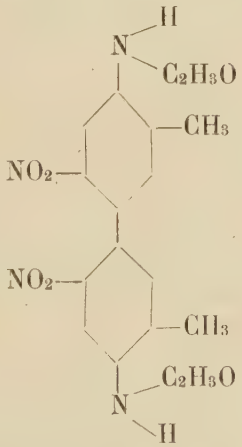
Da ferner nur für das nach Schema I constituirte Tetramin die Indamin- und Eurhodinbildung ausgeschlossen ist, so ergiebt sich wiederum als einzige Möglichkeit für die Constitution des Ditoluylendiamins, und somit auch für diejenige des m-Dinitrotolidins, die in dem Schema I angedeutete.

Dieser zweite Constitutionsbeweis hat daher das Resultat des erstern, mit Hilfe der sogenannten Chrysoïdinreaction ausgeführten, bestätigt.

Die Constitutionen des m-Dinitroorthotolidins und seines Diacetylderivates sind daher folgende:



m-Dinitroorthotolidin.



m-Dinitrodiacetylorthotolidin.

Dinitroditolyl.

Aus dem Metadinitrotolidin habe ich mir ferner durch Ersatz der Amidogruppen durch Wasserstoff den zu Grunde liegenden Nitrokohlenwasserstoff hergestellt.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde, wie folgt, gearbeitet.

35 gr Metadinitrotolidin wurden in 1000 gr absoluten Alkohols in der Siedehitze aufgelöst, und mit einem Gemisch bestehend aus 120 gr concentrirter Schwefelsäure und 120 gr absoluten Alkohols versetzt. Es scheidet sich sogleich das in Alkohol unlösliche Sulfat des Nitrotolidins als feines weisses Pulver ab. Nach dem Abkühlen dieses Gemisches mit Eis und Kochsalz wurde der Alkohol mit Aethylnitritgas gesättigt, und hierauf der Kolbeninhalt längere Zeit am Rückflusskühler auf 20—25° C erwärmt. Nach mehrstündigem Erwärmen ist das Dinitrotolidinsulfat ganz in Lösung gegangen. Sobald dies eingetreten erwärmt man allmählig höher bis zum Sieden des Alkohols und kocht so lange am Rückflusskühler bis der Geruch nach Acetaldihnyd verschwunden ist. Darauf destillirt man $^3/_4$ des Alkohols ab, und giesst die concentrirte Lösung in viel Wasser. Das ausgeschiedene gelbe Product wird zur Entfernung geringer Mengen phenolartiger Körper mit stark verdünnter Natronlauge ausgezogen, und das gut ausgewaschene Product getrocknet.

Am leichtesten gelang die Reinigung dieses Körpers durch mehrfache Krystallisation aus Petroleum vom Siedepunkt 100—140° C, aus welchem Lösungsmittel die Verbindung zuletzt in kaum gelb gefärbten langen Spiessen auskrystallisirt; zum Schluss wurde noch einmal aus Eisessig umkrystallisirt, und die bei 120—130° getrocknete Substanz der Analyse unterworfen; es wurden Zahlen erhalten, die auf ein Dinitroditolyl stimmen:

I 0.2060 gr Substanz ergaben 0.4685 gr CO_2 und 0.0845 gr H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	gefunden I
C_{14}	61.76 pct.	62. 01 pct.
H_{12}	4.41 »	4. 56 »
N_2	10.30 »	— »
O_4	23.53 »	— »
	100.00 pct.	

Dieses Dinitroditolyl schmilzt bei 161° C, es ist in Wasser unlöslich, und in Alkohol ziemlich schwer löslich, Eisessig und Benzol lösen es sehr leicht auf. In Petroleum vom Siedepunkt 100—140° löst sich dieser Körper in Siedehitze ziemlich leicht, in der Kälte schwierig.

Dieses Dinitroditolyl habe ich nun ferner der Oxydation unterworfen, in der Hoffnung, durch seine Oxydationsproducte einen ferneren Schluss auf seine Constitution ziehen zu können.

Zur Oxydation kochte ich das reine Dinitroditolyl so lange mit einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung als von dem Oxydationsmittel noch reduciert wurde. Nach Beendigung der Oxydation, die für 10 gr Dinitroditolyl etwa 24 Stunden in Anspruch nahm, wurde mit etwas Alkohol entfärbt und der Braunstein mit viel heissem Wasser ausgezogen. Die auf dem Wasserbade eingeengten Filtrate wurden mit Essigsäure ausgesäuert und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt; der Aether wurde abdestillirt, wobei der mit

Wasser behandelte Rückstand eine gelbe flockige Fällung bildete. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wurde dieser Körper in Form weisser Krystalle erhalten, welche bei ca. 320° unter Dunkelfärbung schmelzen.

Der Körper ist schwer löslich in Wasser; in Aether, besonders aber in Alkohol ausserordentlich leicht löslich; Eisessig nimmt ihn gleichfalls ziemlich leicht auf. In Benzol und Petroleumkohlenwasserstoffen ist derselbe schwer löslich.

Zur Analyse wurde diese Verbindung bei 140° getrocknet; sie lieferte Zahlen, welche zweifellos auf eine Dinitrodiphensäure deuten. Das Minus an Kohlenstoff war jedenfalls durch geringe Mengen Feuchtigkeit in der Substanz bedingt, leider konnte die Analyse, bei der schwierigen Beschaffung der Substanz, nicht wiederholt werden.

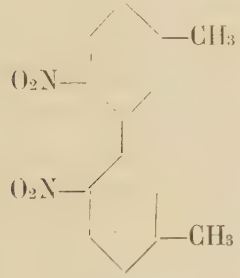
I 0.2200 gr Substanz gaben 0.4017 gr CO_2 und 0.0543 gr H_2O.

II 0.2205 gr Substanz gaben 17,2 ccm N. bei 752^{mm} Druck und 21° C Temp.

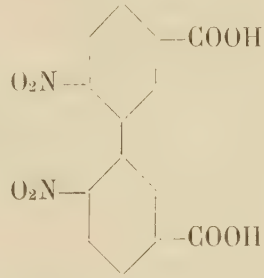
Berechnet für $C_{14}H_8N_2O_8$		I		gefunden II	
C_{14}	50.60 pct.	49.77	pct.	—	pct.
H_8	2.41 »	2.74	»	—	»
N_2	8.43 »	—	»	8.83	»
O_8	38.55 »	—	»	—	»
	99.99 pct.				

Da das Metadinitrotolidin durch obige Constitutionsbeweise constituirt ist, so sind es auch seine Derivate,

das Dinitroditolyl und die Dinitrodiphensäure. Es kommen denselben daher folgende Constitutionen zu:



Dinitroditolyl.



Dinitrometadiphensäure.

Diese Dinitrodiphensäure ist noch unbekannt, überhaupt sind die Nitroderivate der Metadicarbonsäure des Diphenyls noch nicht untersucht. Es konnte daher dieselbe keinen Constitutionsschluss für das Metadinitrotolidin und seine Derivate bieten.

Das Orthotolidin hat mir fernerhin zur Darstellung des bis jetzt unbekannten Orthodikresols sowie eines Nitro- und Amidoderivates desselben gedient.

Orthodikresol.

Das Orthodikresol wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung von Tetrazoditolylchlorid erhalten.

21.2 gr Orthotolidin wurden mit 200 gr Wasser und 45 gr Salzsäure Spez. Gew. 1.19 übergossen und unter Kühlung mit 14 gr Natriumnitrit diazotirt. Die Diazolösung wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und erwärmt, schliesslich gekocht, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte. Das nach dem Erkalten abfiltrirte Product bildete eine harzartige braune Masse:

dieselbe wurde durch Auskochen mit Wasser oder Aufnehmen mit Kalkmilch und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Noch vortheilhafter ist es, obige Diazolösung sehr stark zu verdünnen und dann zu kochen. In dem Fall löst sich das gebildete Orthodikresol bei genügender Verdünnung auf und krystallisirt beim Erkalten in wenig gefärbten Krystallen aus.

Das gereinigte Product wurde in Anilin gelöst, mit 2 Volumina Xylol versetzt und mit gewöhnlichem Petroleumäther ausgefällt. Es bildete dann ein weisses Krystallpulver, das bei 161° schmolz. In siedendem Wasser ist dasselbe schwer, in kaltem kaum löslich; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol; aus der Benzollösung krystallisirt es mit Krystallbenzol in Blättchen aus, welche beim Trocknen unter Beibehaltung ihrer Krystallform das Benzol abgeben.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Daten:

I 0.1899 gr Substanz gaben 0.5450 gr CO_2 und 0.12655 gr H_2O.

II 0.2095 gr Substanz gaben 0.6015 gr CO_2 und 0.1278 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$		gefunden I		II	
C_{14}	78.51 pct.	78.26	pct.	78.30	pct.
H_{14}	6.54 »	7.40	»	6.78	»
O_2	14.95 »	—	»	—	»
	100.00 pct.				

Ortho-Dinitrodikresol.

Das Dinitrodikresol wurde durch Kochen einer Lösung von Tetrazoditolylsulfat mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten.

21.2 gr Orthotolidin werden mit 200 gr Wasser und 40 gr concentrirter Schwefelsäure vermischt, und nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 14 gr Natriumnitrit diazotirt. Die filtrirte Diazolösung wurde mit etwa 100 gr gewöhnlicher Salpetersäure versetzt und bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und der in gelben Flocken abgeschiedene Nitrokörper abfiltrirt und getrocknet.

Durch Krystallisation aus Eisessig, in dem derselbe ziemlich schwer löslich ist, wurden goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 273° erhalten. Das Product ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich, ziemlich schwer löslich in Eisessig, leicht löslich in Phenol. In der Hitze sublimirt dieser Körper unter theilweiser Zersetzung in goldgelben Nadeln.

Die bei 130° getrocknete Substanz bestätigte die Zusammensetzung eines Dinitrodikresols:

I 0.19155 gr Substanz gaben 0.3881 gr CO_2 und 0.0731 gr H_2O.

II 0.1903 gr Substanz gaben 14,5 ccm N. bei 769^{mm} Druck und 19° C Temp.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_6$		gefunden I		II	
C_{14}	55.26 pct.	55.25	pct.	—	pct.
H_{12}	3.95 »	4.24	»	—	»
N_2	9.21 »	—	»	8.93	»
O_6	31.58 »	—	»	—	»
	100.00 pct.				

Mit fixen Alkalien ohne Ueberschuss bildet dieses Dinitrodikresol in der Hitze sehr leicht lösliche Salze, deren concentrirte gelbrothe Lösungen beim Erkalten violetrothe sternförmige Krystalle abscheiden. Durch überschüssige fixe Alkalien werden aus diesen gelbrothen Salzlösungen die violetrothen Salze ausgefällt. Die Lösungen des Ammoniaksalzes sind auch bei überschüssigem Ammoniak gelbroth gefärbt; beim Erkalten derselben scheiden sich violette Krystalle mit grünem Reflex aus; beim Trocknen zersetzt sich dieses Ammoniaksalz unter Zurücklassung des gelben Dinitrodikresols, das als Pseudomorphose zurückbleibt.

Zur Erforschung der Constitution dieses Dinitrodikresols untersuchte ich das Reductionsproduct desselben.

Folgendes Reductionsverfahren führte leicht zum Ziel:

30.4 gr trockenes fein gepulvertes Dinitrodikresol vermischte ich in einem Kolben mit 270 gr Zinnchlorür und übergoss dieses Gemisch mit 200 gr Eisessig und 250 gr Salzsäure Spez. Gew. 1.19.

Diese Mischung wurde einige Zeit am Rückflusskühler gekocht bis alles Dinitrodikresol gelöst war und hierauf nach dem Erkalten in 1400 gr concentrirter Salzsäure gegossen. Nach kurzem Stehen krystallisirt das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz des Diamidodikresols aus. Man saugt dasselbe über Glaswolle ab, löst es in Wasser und entzinnt die verdünnte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff. Durch Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation erhält

man das salzsaure Salz in prachtvollen bis 2 cm langen weissen Nadeln. Dieselben sind äusserst löslich in Wasser und Alkohol, aber schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak im Ueberschuss, so erhält man eine im ersten Augenblick weisse Fällung des Diamidodikresols, welche sich aber nach wenigen Secunden an der Luft dunkel färbt. Das Sulfat des Diamidodikresols entsteht leicht als prachtvolle Krystallisation, wenn man eine heisse Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und erkalten lässt. Die centimeterlangen Nadeln desselben sind in Wasser schwer löslich und enthalten 1 Mol Wasser. Das bei 110° getrocknete Salz wurde durch eine Stickstoffbestimmung als Diamidodikresolsulfat characterisirt.

I 0.2198 gr Substanz gaben 14,6 ccm N. bei 759^{mm} Druck und 17° C Temp.

$C_{14}H_{16}N_2O_2$, $H_2SO4 + 1H_2O$	I
Berechnet für	gefunden
N_2 7.78 pct.	7.73 pct.

Das Molekül Wasser wird beim Trocknen bei 110° noch nicht ausgetrieben.

Behandelt man eine schwachsaure wässerige Lösung von salzsaurem Diamidodikresol mit salpetriger Säure, so entsteht das Tetrazodikresol, welches sich in schön goldgelben, in Wasser schwer löslichen Nädelchen ausscheidet. Dieselben lösen sich leicht in con-

centrirter Salzsäure und in Ammoniak mit braungelber Farbe auf.

Diese Tetrazoverbindung reagirt nur schwierig bei ihrer Anwendung zur Farbstoffbildung. Versucht man dieselbe z. B. mit Naphtionsäure zu verbinden, so entsteht erst nach langem Stehen ein violetter Farbstoff von sehr unreiner Nuance, welcher ungebeizte Baumwolle nicht anfärbt, während er sich auf mit Chrom gebeizter Baumwolle befestigen lässt.

Tetracetyldiamidodikresol.

Aus dem salzsauren Diamidodikresol habe ich ferner durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung des Diamidodikresols erhalten. Bei der Darstellung derselben wurden 10.6 gr Diamidodikresolchlorhydrat mit 10.8 gr geschmolzenem Natriumacetat vermischt, mit 50 gr Essigsäureanhydrid übergossen und in einem Kolben am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Nach Beendigung der Acetylirung wurde in kochendes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Acetylderivat durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt. In reinem Zustand bildet es lange weisse Nadeln, welche bei 232—233° C unter Zersetzung schmelzen. Der Körper erweicht schon bei 200° etwas; es wird dies durch die schon bei 200° beginnende Zersetzung bedingt.

Bei 100° getrocknet lieferte diese Substanz Analysenzahlen die auf ein Tetracetyldiamidodikresol stimmen.

I 0.2030 gr Substanz gaben 0.4758 gr CO_2 und 0.1088 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6$		gefunden I
C_{22}	64.08 pct.	63.91 pct.
H_{24}	5.83 »	5.95 »
N_2	6.80 »	— »
O_6	23.30 »	— »
	100.01 pct.	

Dieses Tetracetyldiamidodikresol ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Eisessig, am besten krystallisirt es aus Alkohol, in schönen weissen Nadeln.

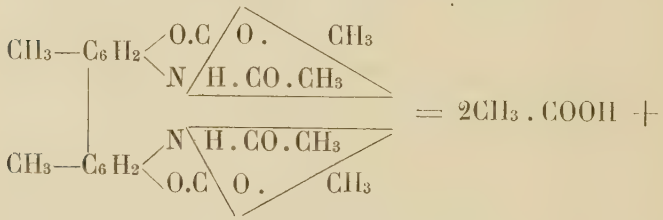
Wird diese Acetylverbindung längere Zeit geschmolzen, oder besser noch wird dieselbe der Destillation unterworfen, so spaltet sich Essigsäure ab und es destillirt bei hoher Temperatur ein neuer Körper unzersetzt über. Durch Krystallisation aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol lässt sich dieser Körper leicht rein erhalten und schmilzt dann bei 218° C.

Die bei 120° getrocknete Verbindung wurde durch eine Stickstoffbestimmung als Diaethenyldiamidodikresol erkannt:

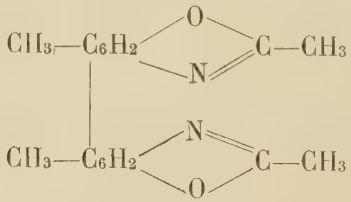
I 0.2160 gr Substanz gaben 17,9 ccm N. bei 754^{mm} Druck und 16° C Temp.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_2$		gefunden I
N_2	9.59 pct.	9.62 pct.

Dieses Diaethenyldiamidodikresol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Eisessig und den Benzolkohlenwasserstoffen. Die Bildung dieses Diaethenyldiamidodikresols aus dem Tetracetyldiamidodikresol beweist mit absoluter Sicherheit, dass in dem Diamidodikresol die Amidogruppen sich in der Orthostellung zu den Hydroxylgruppen befinden müssen, da nach den Untersuchungen von Ladenburg [1]), nur die Orthoamidophenole solche Anhydroverbindungen zu bilden im Stande sind. Die Entstehung dieser Aethenylverbindung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Tetracetyldiamidodikresol.

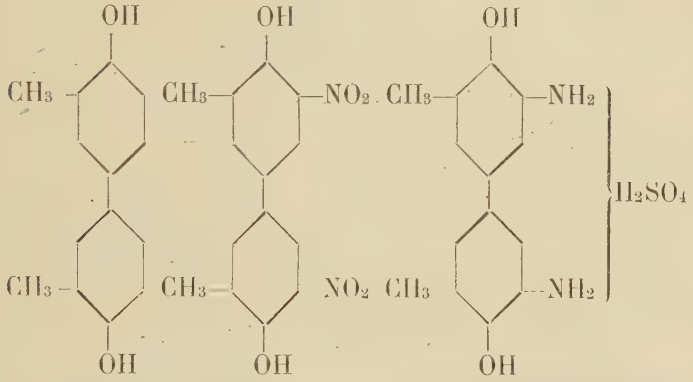


Diaethenyldiamidodikresol.

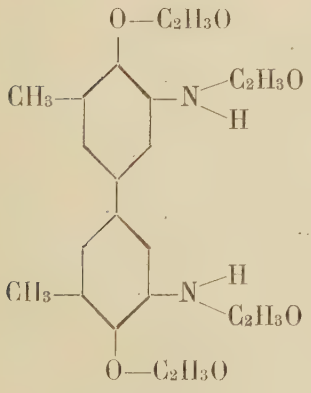
Da nun für das Diamidodikresol, daher auch für das Dinitrodikresol, durch dessen Reduction es ent-

[1]) Ladenburg, Berichte X, 1124.

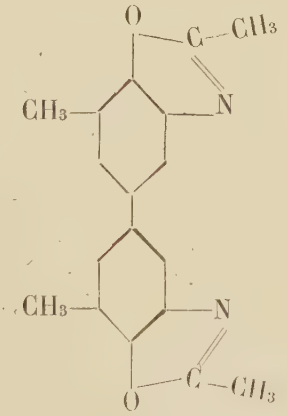
steht, die Stellungen der Hydroxyl- und Methylgruppen bekannt sind, und sich die neu eingetretenen Amido- resp. Nitrogruppen in der Orthostellung zu den Hydroxylgruppen befinden müssen, so ergeben sich für das Dinitrodikresol und seine Derivate folgende Constitutionsformeln:



Orthodikresol. o-Dinitrodikresol. o-Diamidodikresolsulfat



Tetracetyldiamidodikresol.



Diaethenyldiamidodikresol.

Orthodikresolmonobromid.

Anschliessend an die Nitrirung des Orthodikresols wurde die Bromirung desselben untersucht.

Die Reaction führte aber nicht wie beim Phenol zu einem Substitutionsproduct, sondern es bildete sich ein leicht zersetzliches Additionsproduct.

Zur Darstellung desselben wurden 5 gr Orthodikresol in 50 gr Eisessig gelöst und in der Kälte mit überschüssigem gleichfalls in Eisessig gelösten Brom versetzt. Der dicke, amorphe, orangegefärbte Niederschlag wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, gut mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Bromproduct ist in allen Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur so gut wie unlöslich; beim Erwärmen mit denselben giebt es sein Brom leicht wieder ab und regenerirt das leicht lösliche Orthodikresol. Durch diese Eigenschaften erweist sich dieser Körper als ein Additionsproduct; seiner leichten Zersetzlichkeit wegen musste auf eine weitere Reinigung verzichtet werden. Zwei in dem über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Product vorgenommene Brombestimmungen, ergaben Zahlen, welche auf ein Orthodikresolmonobromid deuten; es scheint jedoch, dass der Körper noch geringe Mengen Brom oder eines bromreicheren Additionsproductes enthielt, wodurch sich die etwas zu hoch ausgefallenen Bromzahlen erklären:

I. 0.3218 gr Substanz gaben 0.2169 gr AgBr.
II 0.3405 gr Substanz gaben 0.2274 gr AgBr.

Berechnet für	gefunden	
$C_{14}H_{14}BrO_2$	I	II
Br 27.21 pct.	28.68 pct.	28.42 pct.

Dibromtolidin.

Anschliessend an die Untersuchung der Nitrotolidine habe ich versucht das Tolidin zu bromiren.

Bei der directen Behandlung von Tolidin mit diesem Halogen lassen sich ganz ähnliche Farbenreactionen beobachten, wie sie Claus und Risler [1]) für das Benzidin mitgetheilt haben. Es entstehen ebenfalls sehr zersetzliche, schön gefärbte Niederschläge, welche sich einer analytischen Untersuchung entziehen.

Versetzt man z. B. eine wässrige kalt gesättigte Lösung von salzsaurem Orthotolidin mit ganz wenig, schwachem Bromwasser, so erhält man eine intensiv prachtvoll grün gefärbte Lösung. Diese Färbung ist jedoch eine sehr vergängliche und schon nach kurzem Stehen hat sich die Lösung gelb gefärbt. Setzt man jetzt einen Ueberschuss von Bromwasser zu, so entsteht ein voluminöser braunrother Niederschlag. Es gelingt jedoch kaum diesen rothbraunen Körper in trockener Form abzuscheiden. Selbst im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt sich derselbe sehr leicht und verwandelt sich in eine schwarze unerquickliche Masse. Nimmt man die Einwirkung von Brom auf Tolidin in

[1]) Claus und Risler, Berichte XIV, 82.

eisessigsaurer Lösung vor, so treten ganz dieselben Farbenreactionen auf.

Löst man jedoch Tolidin in Schwefelkohlenstoff und überschichtet diesen mit wenigen Tropfen eines ganz schwachen Bromwassers, so scheidet der Schwefelkohlenstoff einen prachtvoll blauen metallisch glänzenden Körper ab. Fügt man mehr Bromwasser zu, so verwandelt sich diese blaue Verbindung in den oben erhaltenen braunrothen Niederschlag. Auch dieser blaue Körper entzieht sich seiner grossen Unbeständigkeit halber jeder eingehendern Untersuchung.

Ganz anders und ohne Bildung dieser farbigen Körper verläuft die Einwirkung von Brom auf Tolidin bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Halogenwasserstoffsäure. Werden bei diesem Versuche mindestens 25 Theile Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verwendet, so ist die Bildung der genannten farbigen Körper fast aufgehoben.

Am besten gelang mir die Darstellung des bei dieser Reaction entstehenden Dibromtolidins auf folgende Weise: 21.2 gr Orthotolidin wurden mit 2100 gr Salzsäure von 33 Procent fein verrieben, wobei der grösste Theil des salzsauren Salzes in der Salzsäure suspendirt bleibt. Durch äusserliche Eiskühlung bringt man das Gemisch auf 0° und versetzt allmählig mit einer Lösung von 32 gr Brom in 600 gr 33 procentiger Salzsäure. Nach mehrstündigem Stehen war der Geruch nach Brom fast verschwunden und es hatte sich ein Theil des salzsauren Bromtolidins abgeschieden. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Ammonak

alkalisch gemacht und das graue Bromtolidin abfiltrirt und getrocknet. Als beste Reinigung erwies sich eine wiederholte Krystallisation aus Petroleum vom Siedepunkt 100—140°. Das Bromtolidin schiesst aus diesem Lösungsmittel in bis 2 cm langen weissen Spiessen an, welche unter Zersetzung und Dunkelfärbung bei 195° schmelzen.

Zwei Brombestimmungen characterisirten diesen Körper als ein Dibromtolidin. Die bei 130° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerthe:

I 0.3402 gr Substanz gaben 0.3457 gr AgBr.
II 0.3279 gr Substanz gaben 0.3316 gr AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Br_2N_2$		gefunden I		II	
C_{14}	45.41 pct.	—	pct.	—	pct.
H_{14}	3.78 »	—	»	—	»
Br_2	43.24 »	43.24	»	43.03	»
N_2	7.57 »	—	»	—	»
	100.00 pct.				

Dieses Dibromtolidin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in den Benzolkohlenwasserstoffen sehr leicht löslich.

Mit ziemlich concentrirten Mineralsäuren bildet es Salze, welche durch Wasser gespalten werden.

Behandelt man Dibromtolidin mit mässig verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, so entsteht ein in Schwefelsäure schwer lösliches Sulfat; versucht man jetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit salpetriger Säure zu diazotiren, so färben sich die weissen Krystalle

des Sulfates dunkelblau, und es findet keine Diazotirung statt.

Es gelingt jedoch leicht das Sulfat des Dibromtolidins in alkoholischer Flüssigkeit ohne Farbenreaction zu diazotiren. Es scheint daher, dass in wässriger Flüssigkeit die salpetrige Säure nur oxydirend, und nicht diazotirend wirkt.

Mit Naphtionsäure entsteht aus obiger alkoholischer Diazolösung ein fast unlöslicher, dem Benzopurpurin 4 B [1]) als Pulver sehr ähnlicher Tetrazofarbstoff.

Die Constitution dieses Dibromtolidins wurde nicht ermittelt.

Ditoludichinolylin.

Es schien mir ferner von Interesse das Verhalten der Chinolinderivate des Orthotolidins zu untersuchen.

Ich unterwarf daher vor allem diese Base der Skraup'schen Reaction.

Bei ihrer Ausführung verfuhr ich wie folgt:

Man vermischt in einem Zweiliterkolben 21.2 gr Orthotolidin mit 36 gr Nitrobenzol, 180 gr concentrirtes Glycerin und 150 gr concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der ziemlich heftigen Reaction; sobald diese nachgelassen, verwandelt sich der dünnflüssige Kolbeninhalt in einen dicken Brei von Krystallblättchen, dem Sulfat der Chinolinbase, der ohne

[1]) D R P 35615, Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Cie.

Gefahr des Anbrennens nicht weiter erhitzt werden kann.

Die relative Menge des Nitrobenzols, des Glycerins und der Schwefelsäure ist absichtlich so gross gewählt, da man, der Abscheidung des Sulfates der Chinolinbase wegen, die eventuell unvollendete Reaction durch Erhitzen nicht beendigen kann.

Obiger Kolbeninhalt wird jetzt mit wenig heissem Wasser angerührt und das Nitrobenzol durch Wasserdampf abgeblasen.

In der Lösung bleibt das Sulfat der Chinolinbase, das beim concentriren derselben in Blättchen auskrystallisirt. Diese Krystalle werden abgesaugt, in heissem Wasser wieder gelöst und mit Ammoniak die Base abgeschieden; nach dem Abfiltriren wird dieselbe scharf getrocknet und mit Essigsäureanhydrid in dem sie leicht löslich ist, einige Zeit gekocht. Es wird dadurch die Acetylirung des in derselben gewöhnlich noch enthaltenen Orthotolidins bezweckt. Das Acetylirungsgemisch wird nach dem Eingiessen in kochendes Wasser mit Ammoniak übersättigt und die ausgeschiedenen Producte wiederholt mit ganz verdünnter kochender Salzsäure ausgezogen. Man filtrirt von dem ungelöst zurückbleibenden Diacetyltolidin und fällt aus den Filtraten die Chinolinbase aus; dieselbe wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure das in Alkohol fast unlösliche Sulfat ausgefällt. Nach dem Absaugen und Auswaschen ist dasselbe nur noch schwach gelb gefärbt; aus demselben scheidet man mit Ammoniak die fast weisse Base ab und trocknet die-

selbe. Mach dem Trocknen wird sie destillirt, wobei sie bei hoher Temperatur unzersetzt übergeht. Das schnell fest werdende Destillat zerfällt beim Abkühlen zu einem kaum gelb gefärbten Krystallmehl. Zum Schluss krystallisirt man diese Verbindung aus Alkohol um und erhält sie in Form weisser seidenglänzender Nadeln, welche bei 190—191° schmelzen. Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Petroleumäther, sehr leicht löslich in den Benzolkohlenwasserstoffen.

Nach dem Trocknen bei 120° ergab der Körper folgende Analysenzahlen:

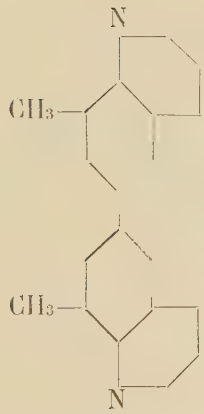
I 0.1919 gr Substanz gaben 0.5927 gr CO_2 und 0.1030 gr H_2O.

II 0.1909 gr Substanz gaben 0.5906 gr CO_2 und 0.1114 gr H_2O.

III 0.1896 gr Substanz gaben 16,25 ccm N. bei 758^{mm} Druck und 25° C Temp.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$		gefunden I		gefunden II		gefunden III	
C_{20}	84.51 pct.	84.22 pct.		84.36 pct.		— pct.	
H_{16}	5.63 »	5.96 »		6.48 »		— »	
N_2	9.86 »	— »		— »		9.60 »	
	100.00 pct.						

Ich bezeichne diese aus Orthotolidin erhaltene Chinolinbase als Diorthotoludichinolylin, und es kommt derselben zweifellos folgende Constitution zu:



Von den Salzen dieser Chinolinbase sind das Sulfat und das Chlorhydrat in Wasser sehr leicht löslich, während ersteres in Alkohol so gut wie unlöslich ist. Das Chromat, das für Chinolinderivate so characteristisch ist, entsteht als eine in Wasser schwer lösliche orangegefärbte Fällung, welche aus viel Wasser in Form orangegelber Nadeln erhalten werden kann.

Beim Trocknen selbst im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt sich dieses Salz unter Bräunung, es konnte daher nicht analysirt werden. Das schönste Salz dieser Chinolinbase ist das Platindoppelsalz. Zur Darstellung desselben wurde reines Ditoludichinolylin in verdünnter Salzsäure heiss aufgelöst und in eine kochende, verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von überschüssigem Platinchlorid eingegossen. Der Anfangs käsige orangegelbe Niederschlag verwandelt sich nach kurzem Kochen in schöne goldgelbe Nädelchen, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit salz-

säurehaltigem Wasser wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Dieses Platindoppelsalz enthält 2 Mol Krystallwasser, welche bei 100° noch nicht entweichen. Zwei, in dem bei 100° auf constantes Gewicht getrocknetem Salz vorgenommene Platinbestimmungen, gaben Zahlen, welche auf ein Platinsalz von untenstehender Zusammensetzung stimmen:

I 0.2502 gr Substanz gaben 0.0662 gr Platin.
II 0.2500 gr Substanz gaben 0.0665 gr Platin.

Berechnet für	gefunden	
$C_{20}H_{18}N_2PtCl_6+2H_2O$	I	II
Pt 26.67 pct.	26.45 pct.	26.60 pct.

Eine Wasserbestimmung in dem bei 100° getrockneten Product lieferte nach dem Trocknen bei 180°, Zahlen, welche für 2 Mol Wasser stimmen:

I 0.3370 gr Substanz gaben 0.0155 gr H_2O.

Berechnet für	gefunden
$C_{20}H_{18}N_2PtCl_6+2H_2O$	I
$2H_2O$ 4.94 pct.	4.60 pct.

Zur Controlle wurde in dem bei 180° getrockneten, also wasserfreien Platindoppelsalz eine Platinbestimmung ausgeführt:

II 0.3215 gr Substanz gaben 0.0907 gr Platin.

Berechnet für	gefunden
$C_{20}H_{18}N_2PtCl_6$	I
Pt 28.05 pct.	28.21 pct.

Ditoludichinolylindibromid.

Behandelt man eine Lösung von Ditoludichinolylin oder einem seiner Salze mit Brom, so entsteht ein, dem oben beschriebenen Dikresolbromid, im Aussehen sehr ähnlicher Körper. Zur Darstellung desselben versetzte ich eine verdünnte wässrige Lösung des Sulfats genannter Chinolinbase mit überschüssigem Bromwasser. Das erhaltene orangerothe sehr zersetzliche Product ist ein Additionsproduct, denn beim Behandeln mit wässerigen Alkalien wird schon in der Kälte reines Ditoludichinolylin regenerirt. Dieses Additionsproduct ist als solches in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, beim Kochen mit denselben geht es unter Bromverlust in die Chinolinbase über. Es musste daher von einer weitern Reinigung dieses Körpers abgesehen werden, und das aus der Reactionsmasse ausgeschiedene, mit Alkohol und Aether gewaschene Product nach dem Trocknen im Vacuum, über Schwefelsäure, analysirt werden.

Eine Brombestimmung lieferte Zahlen die auf Ditoludichinolylindibromid deuten:

I 0.4354 gr Substanz gaben 0.3188 gr AgBr.

Berechnet für	gefunden
$C_{20}H_{16}N_2Br_2$	I
Br_2 31.04 pct.	31.15 pct.

Dimethyldichinaldin.

Im Anschluss an die Untersuchung des Ditoludichinolylins schien es mir auch von Interesse, ein Homologes dieser Chinolinbase zu untersuchen. Ich

wählte als solches das Chinaldin des Orthotolidins demnach ein Ditoludichinolylin, in welchem die in den Pyridinkernen in α-Stellung zum Stickstoff stehenden Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind.

Gleichzeitig beabsichtigte ich, die in der Technik zur Darstellung von Chinaldin zumeist angewendete Vorschrift für das Orthotolidin zu prüfen.

Nach dieser Vorschrift, für welche die Actiengesellschaft für Anilinfabrication zu Berlin das D. R. P 28217 erhalten hat, wirkt man mit 3 Mol Acetaldehyd auf eine wässerige Lösung von 2 Mol salzsauren Anilins. Nach mehrtägiger Einwirkung hat sich eine neue Base gebildet, für welche Schultz [1]) die Formel $C_{18}H_{20}N_2$ aufstellt.

Wird das salzsaure Salz dieser Base für sich, oder besser bei Gegenwart von Metallchloriden z. B. Chlorzink geschmolzen, so entsteht das salzsaure, beziehungsweise Chlorzinkdoppelsalz des Chinaldins.

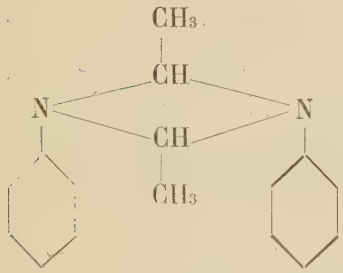
Der Mechanismus dieser Reaction ist noch nicht sicher aufgeklärt. Unter Zugrundelegung der Formel $C_{18}H_{20}N_2$ für die intermediär entstehende Base dürften folgende Gleichungen den Thatsachen einigermassen gerecht werden:

Aus 2 Mol salzsauren Anilins und 2 Mol Acetaldehyd entsteht zuerst die als Diaethylidendiphenyldiamin [2]) bekannte Verbindung von nebenstehender Formel:

---

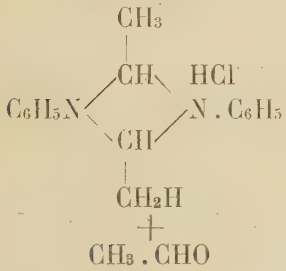
[1]) Schultz, Berichte XVI, 2600; XVII, 1965.

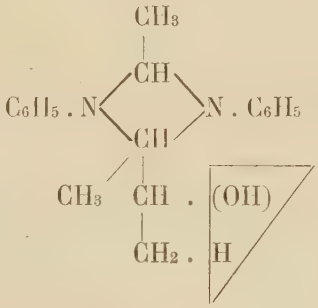
[2]) Schiff, Annalen d. Chem. u. Pharm. Suppl. 3,343.

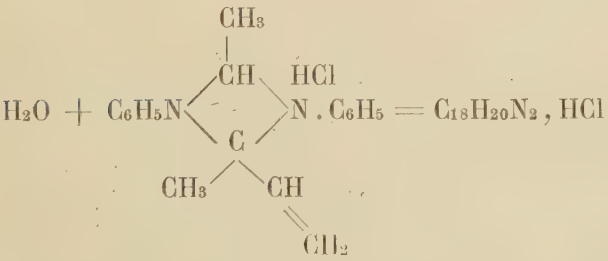


Diaethylidendiphenyldiamin.

An diese Verbindung lagert sich bei längerer Dauer der Einwirkung ein 3. Mol Acetaldehyd aldolartig an und gleichzeitig tritt unter Wasserabspaltung Aldolcondensation ein.

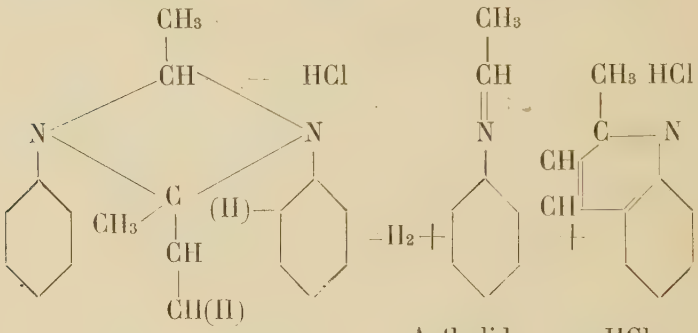






Wird das salzsaure Salz dieser Base $C_{18}H_{20}N_2$ geschmolzen, so löst sich je eine der Bindungen der 2

Aldehydreste an die Stickstoffatome, gleichzeitig greift der condensirte Aldehydrest unter Abspaltung von 1 Mol. Wasserstoff und unter Ringschliessung in den einen Benzolkern ein, während der Aethylidenrest sich mit dem Anilinrest zu Aethylidenanilin verbindet. Es entsteht also salzsaures Chinaldin und Aethylidenanilin:



Aethyliden-anilin. HCl-Chinaldin.

In der Schmelze wird als Nebenproduct stets Tetrahydrochinaldin beobachtet: es ist diess ein Beweis dafür, dass Wasserstoff abgespalten wird, der im Statu nascendi das Chinaldin in seine Tetrahydroverbindung überführt.

Obenstehende Gleichung ist nur ein Bild für diese Reaction, denn dieselbe verläuft nichts weniger als glatt, und es entstehen neben einer Reihe neutraler Substanzen zum Theil auch Homologe des Chinaldins.

Ich habe diese Beobachtung bei Anwendung des Tolidins gleichfalls gemacht, doch gelang es mir aus dem Basengemenge nur das entsprechende Chinaldin in reiner Form abzuscheiden.

Zur Darstellung dieses Körpers verfuhr ich wie folgt:

57 gr salzsaures Orthotolidin (2 Mol) wurden in 500 gr Wasser gelöst und die abgekühlte Lösung mit 26.4 gr Paraldehyd (gleich 6 Mol Acetaldehyd) versetzt; man liess mehrere Tage stehen, wobei der Paraldehyd zum grössten Theil absorbirt wurde. Die nicht mehr stark nach Paraldehyd riechende braunrothe Flüssigkeit wurde nun zur Trockne eingedampft, wobei sie sich noch intensiver färbt. Das zurückbleibende braune Salz der condensirten Base, deren Untersuchung ihrer schwierigen Reindarstellung wegen nicht aufgenommen wurde, vermischte ich mit 150 gr trockenem Chlorzink; dieses Gemisch wurde geschmolzen und längere Zeit auf 160—170° erhitzt. Nach etwa fünfstündigem Erhitzen wurde vorsichtig etwa ein Liter Wasser zugegeben und das schön orangerothe Chlorzinkdoppelsalz, das in der chlorzinkhaltigen Flüssigkeit fast unlöslich ist, abgesaugt. Durch Behandeln mit verdünnter warmer Natronlauge wurde die Base abgeschieden, welche sich als braune schmierige Masse ausschied. Zur Reinigung wurde die Base in Alkohol gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure das in Alkohol schwer lösliche Sulfat derselben abgeschieden. Dieses Sulfat, das in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde in mässig concentrirter wässeriger Lösung längere Zeit mit viel Thierkohle gekocht, es werden auf diese Weise sonst sehr hartnäckig anhaftende Verunreinigungen entfernt. Das Filtrat von der Thierkohle, das gelb gefärbt ist, lieferte nach dem Uebersättigen mit

Alkali eine zwar viel reinere, jedoch immer noch klebrige Base. Dieselbe wurde getrocknet und zweimal fractionirt destillirt; die Base geht bei sehr hoher Temperatur fast unzersetzt über. Die schnell fest werdenden Antheile wurden gesondert aufgefangen und zur Entfernung klebriger Bestandtheile wiederholt mit wenig Alkohol ausgekocht. Die gänzliche Entfernung fremder Körper gelingt erst mit ziemlicher Mühe durch häufige Krystallisation aus hochsiedendem Petroleumäther vom Siedepunkt 100—140°. Zum Schluss krystallisirt man die Base noch einmal aus Alkohol um und erhält diese als weisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 192°. Die bei 130° getrocknete Substanz wurde durch die Analyse als ein Dimethyldichinaldin bestätigt und lieferte folgende analytische Daten:

I 0.2167 gr Substanz gaben 0.6710 gr CO_2 und 0.1290 gr H_2O.

II 0.1917 gr Substanz gaben 15,6 ccm N. bei 750^{mm} Druck und 26.5° C Temp.

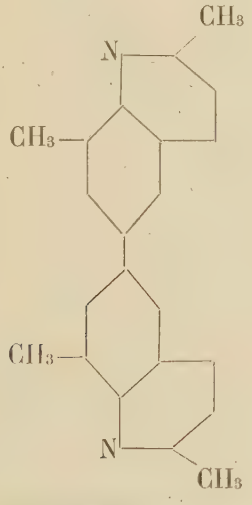
Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2$		gefunden I		II	
C_{22}	84.61 pct.	84.44	pct.	—	pct.
H_{20}	6.41 »	6.61	»	—	»
N_2	8.98 »	—	»	8.94	»
	100.00 pct.				

Das Dimethyldichinaldin ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem, schwerer in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in den Benzolkohlenwasserstoffen und in Eisessig; in letzterem unter Gelbfärbung

(Salzbildung). In Petroleum vom Siedepunkt 100—140° löst sich diese Base in der Siedehitze sehr leicht, während sie in der Kälte nur wenig löslich ist.

Von den Salzen sind das Chlorhydrat und das Sulfat in Wasser sehr leicht löslich, während das letztere in Alkohol nur wenig löslich ist. Mit Platinchlorid entsteht ein schwach orangegefärbtes Salz, das beim Kochen nicht krystallisirt.

Die Constitution dieses Dimethyldichinaldins konnte experimentell nicht nachgewiesen werden; doch kann durch Analogieschluss auf das Chinaldin die Constitution desselben mit grosser Wahrscheinlichkeit als folgende gedacht werden:



Dimethyldichinaldin.

Zusammenfassung.

1) Durch Einwirkung von Eisessig auf Orthotolidin entsteht Diacetylorthotolidin, welches bei der weiteren Acetylirung mit Essigsäureanhydrid unter Druck in ein tertiäres Acetylderivat, in das Tetracetylorthotolidin übergeht.

2) Bei der Nitrirung von Diacetylorthotolidin mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein Dinitrodiacetylorthotolidin, das bei der Verseifung ein Dinitrotolidin liefert; letzteres wurde durch die Fähigkeit seines Reductionsproductes, eines Ditoluylendiamins, mit Diketonen Azine zu erzeugen, in seiner Constitution als Orthodinitroorthotolidin erkannt.

3) Bei der directen Nitrirung des Orthotolidinsulfates in schwefelsaurer Lösung entsteht ein dem eben genannten Orthodinitrotolidin isomerer Körper, der als Metadinitrotolidin erkannt und dessen Constitution durch die Reactionen seines entsprechenden Ditoluylendiamins festgestellt wurde.

4) Aus diesem Metadinitrotolidin wurde ferner durch Ersatz der Amidogruppen durch Wasserstoffatome ein Dinitroditolyl erhalten, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine neue Dinitrodiphensäure erzeugte.

5) Durch Kochen einer Lösung von Tetrazoditolylchlorid, der Diazoverbindung des Orthotolidins, wurde

das Phenol des Orthotolidins, das Orthodikresol, dargestellt. Aus demselben entstand bei der Einwirkung von Brom ein leicht zersetzliches Additionsproduct, das Dikresolmonobromid.

6) Durch Erhitzen einer Lösung von Tetrazoditolylsulfat mit Salpetersäure entsteht ein Dinitrodikresol, welches durch die Fähigkeit seines Reductionsproductes, des Diamidodikresols, bei geeigneter Einwirkung von Essigsäure in Diaethenyldiamidodikresol überzugehen, als Orthodinitroorthodikresol constituirt wurde.

7) Die Einwirkung von Brom auf Orthotolidin oder seine Salzlösungen erzeugt schöne, sehr vergängliche Farbenreactionen. Bei Ausführung des Versuches in Gegenwart von mindestens 25 Theilen Brom- oder Chlorwasserstoffsäure entstehen diese farbigen Körper nicht: das Reactionsproduct ist ein Dibromorthotolidin.

8) Orthotolidin nach der Skraup'schen Synthese mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, erzeugt das Chinolin des Tolidins, das Ditoludichinolylin.

9) Bei der Behandlung von salzsaurem Orthotolidin mit Paraldehyd entsteht eine condensirte Base, welche beim Schmelzen ihres salzsauren Salzes mit Chlorzink, das Chinaldin des Orthotolidins, das Dimethyldichinaldin, ergiebt.

Folgende Verbindungen wurden analysirt:

Diacetyl-o-tolidin.

Tetracetyl-o-tolidin.

o. Dinitrodiacetyl-o-tolidin.

o. Dinitro-o-tolidin, Tetrabenzenyltolyldiazin.

m. Dinitro-o-tolidin.
m. Dinitrodiacetyl-o-tolidin.
Dinitro-m-ditolyl.
Dinitro-m-diphensäure.
Orthodikresol, Orthodikresolmonobromid.
o. Dinitro-o-dikresol.
o. Diamido-o-dikresolsulfat.
Tetracetyl-o-diamido-o-dikresol.
Diaethenyldiamido-o-dikresol.
Dibrom-o-tolidin.
Ditoludichinolylin; dibromid; Platindoppelsalz.
Dimethyldichinaldin.